



JP-A-11-221471

lines 1 to 28, in column 1, on page (2)

[Claims]

[Claim 1] A photocatalyst, wherein the photocatalyst is coated with an organic polymer having hydrophilicity or ion-exchange capacity on a part of the surface of an oxide which produces at least either hydrogen or oxygen, by decomposing water by irradiation of light.

[Claim 2] The photocatalyst according to claim 1, wherein the above-described organic polymer is a fully fluorinated ionomer.

[Claim 3] The photocatalyst according to claim 1, wherein the above-described organic polymer is a fluoro resin having carboxyl group or a sulfo group (sulfonic acid group).

[Claim 4] The photocatalyst according to any one of claims 1 to 3, wherein the above-described oxide is an oxide containing monovalent copper.

[Claim 5] The photocatalyst according to claim 4, wherein the above-described oxide is  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

[Claim 6] The photocatalyst according to claim 4, wherein the above-described oxide is a compound represented by a chemical formula  $\text{CuMO}_2$  (M : a metal element selected from at least one or more kind of trivalent elements, or a trivalent single metal element or compounded metal

element).

[Claim 7] The photocatalyst according to claim 6, wherein M in the above-described chemical formula are at least one or more kind of metal elements selected from the group consisting of Cr, Mn, Fe, Co, and Ga, or a single metal element or compounded metal element.

[Claim 8] The photocatalyst according to any one of claims 1 to 7, wherein the photocatalyst is in a form of a fine particle with particle size of 0.1 to 10 micron (preferably 0.1 to 1 micron).

from line 41 on column 4 in page (3), to line 48 on column  
5 in page (4)

[0021] That is, in order to cause a photocatalytic reaction, at least some of the photocatalyst surface has to be exposed and in other words, if the exposed surface is too small, the catalytically active points are decreased on the contrary and the effect of the present invention is extinguished. Accordingly, it is preferable to properly set the ratio of the catalyst surface which can from the above-described organic polymer membrane. To set such a ratio may be carried out on bases of the weight of the above-described organic polymer to replace for the weight of the photocatalyst. For example, in case of using Nafion, which is described later, as the organic polymer, Nafion in an amount equivalent to 4 to 6 wt% to

the amount of the catalyst is appropriate. Further, the film thickness of Nafion to coat the surface of the catalyst is not specifically defined.

[0022] As the organic polymer having hydrophilicity according to the present invention, organic polymers having a hydrophilic group such as  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCONH}_2$ ,  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}$ ,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{NR}_3\text{X}$  (M : an alkali metal or  $-\text{NH}_4$ , R : an alkyl group, X : a halogen), phosphonic acid group, a quaternary ammonium group, and the like, are mentioned, however it is not restricted to these examples.

[0023] Further, as the organic polymer having ion exchange capacity according to the present invention, organic polymers having an ion exchangeable functional group such as  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ , phosphonic acid group,  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ,  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}/\text{Cl}^-$ ,  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , a quaternary ammonium group, and the like, are mentioned. However, it is not restricted to these examples. Among these organic polymers, the above-described effect is especially large in case of the photocatalyst (according to claim 2) coated with a fully fluorinated ionomer, and in case of the photocatalyst (according to claim 3) coated with fluoro resin having carboxyl group ( $-\text{COOH}$ ) and/or a sulfo group (sulfonic acid group  $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Because such photocatalysts are excellent in chemical resistance,

oxidation decomposition resistance, and reduction decomposition resistance and therefore, they are preferable.

[0024] As the fully fluorinated ionomer according to the present invention, organic polymers represented by the following chemical formula:  $-(CF_2CF_2)_x-(CF_2CF)_y-$   
 $((OCH_2CF_2CF_3)_m-O-(CF_2)_n-X$  ( $m = 0, 1$ ;  $n = 1$  to  $5$ ;  $X = -COOH$ ,  $-SO_3H$ , and their derivatives), are mentioned. More particularly, for example, perfluorosulfonic acid derivatives  $(-Rf(OCF(CF_3)CF_2)_xOCF_2CF_2SO_3Na$  (trade name: Nafion;  $Rf$  : a fluorinated hydrocarbon group) manufactured by DuPont and their improved products (perfluorocarboxylic acid or its derivatives, perfluorosulfonic acid or its derivatives into which carboxylic acid group or its derivatives are partially introduced are preferable.

[0025] Nafion and its improved products are representative examples of the fully fluorinated ionomer (according to claim 2) and the fluoro resin (according to claim 3) having carboxyl group ( $-COOH$ ) and/or a sulfo group (sulfonic acid group  $-SO_3H$ ). Since Nafion and its improved products are excellent in chemical resistance, oxidation decomposition resistance, and reduction decomposition resistance, they are not deteriorated even if they are immersed in water for a long time just like a photocatalytic reaction experiment. Further, they are not

[0026] Further, since Nafion and its improved products are hydrophilic polymers, being different from hydrophobic polymer, they can take water which is a reaction substance on the surface of the catalyst, without repelling water. That is, organic polymers are easy to introduce the above-described hydrophilic groups. Further, the organic polymers having hydrophilicity are easy to be dissolved in a solvent of water, an alcohol, or the like, and easy to coat on the surface of a photocatalyst in a solution state. Accordingly, they are preferable.

[ 0033 ]

The photocatalyst of the present example was a photocatalyst which is coated the above-described Nafion, which is an organic polymer having hydrophilicity and ion exchange capacity, in a part of the surface of a fine particle oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) having a particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less. Further, the photocatalyst had catalytic activity in a visible light region.

(1) A method for producing a photocatalyst of the present example.

Nafion was coated in mottled on the surface of a finely particle  $\text{Cu}_2\text{O}$  having a particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less by the following method. At that time, Nafion was coated on the surface of  $\text{Cu}_2\text{O}$  two times but not was coated at one time, so as to form the coating in mottled as uniform as possible (distributed in the entire surface of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

[0034] At first, 0.5 g of a fine particle  $\text{Cu}_2\text{O}$  and 0.01 g of Nafion were weighed, and were added to 15 ml of isopropyl alcohol. Then the mixed sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample (i.e. a substance on which Nafion was coated in mottled on the surface of the fine particle  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) dries. Next, the dried sample was added to the mixture of 0.01 g of Nafion and 15 ml of isopropyl alcohol, then the sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample dries. The photocatalyst the present invention produced by the above.

[0035] Further, Nafion of 4 wt% to the fine particle  $\text{Cu}_2\text{O}$  was coated in mottled in the present example.

## (2) Evaluation of catalytic activity

The catalytic activity of the produced photocatalyst was evaluated with a closed circulation system catalytic reaction apparatus by producing hydrogen and oxygen using pure water as a reaction solution as follows.

[0036] At first, 0.5 g of the produced photocatalyst was added to 300 ml of pure water, and light was irradiated to the solution from the outside, stirring with a magnetic stirrer. At that time, 500 W xenon lamp was used as a light source, and a reaction tube produced by Pyrex glass was used. Further, light ray, which wavelength of 460 nm or less was cut by a filter, was irradiated thereto. Then, the analysis (detection and quantitation) of produced hydrogen and oxygen was carried out by gas chromatography. As a result of the analysis, generation of hydrogen and oxygen was found, and the catalytic activity was hydrogen: 14.8  $\mu\text{mol/h}$  and oxygen: 7.4  $\mu\text{mol/h}$ .

[0037] For the purpose of comparison, a fine particle  $\text{Cu}_2\text{O}$  (conventional photocatalyst) which Nafion is not coated was subjected to the measurement of catalytic activity. The catalytic activity was hydrogen : 1.0  $\mu\text{mol/h}$  and oxygen : 0.5  $\mu\text{mol/h}$ . That is, it was confirmed that the photocatalyst of the present invention have much higher catalytic activity in the visible light region than the conventional photocatalyst.

[0038] Further, regarding the photocatalyst of the present invention and the conventional photocatalyst, degradation of catalytic activity with the using was evaluated. It was confirmed that the photocatalyst of the present invention is shown significantly slight

degradation of catalytic activity with increase of the using time as comparing with the conventional photocatalyst.

[0039]

[Example 2]

The photocatalyst of this example was a photocatalyst which is coated the above-described Nafion, which is an organic polymer having hydrophilicity and ion exchange capacity, in a part of the surface of a fine particle oxide ( $\text{CuFeO}_2$ ) having a particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less. Further, the photocatalyst had catalytic activity in a visible light region.

(1) A method for producing a photocatalyst of the present example.

At first,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were mixed by a prescribed composition ratio, then bared in an inert gas atmosphere (solid phase method) to synthesize a precursor of the photocatalyst (particle  $\text{CuFeO}_x$ ).

[0040] In this case, taking evaporation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  during the synthesis into consideration, the amount of  $\text{Cu}_2\text{O}$  was adjusted to be more than the theoretical amount (the amount of stoichiometric ratio: 2.36 g) by about 10%. That is, 2.60 g of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and 2.64 g of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were weighed and put in an alumina boat and bared at  $1050^\circ\text{C}$  for 10 hours in nitrogen atmosphere. After that, the synthesized



precursor was crushed to be a fine particle having the particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less by mortar to obtain a fine particle  $\text{CuFeO}_2$ .

[0041] Next, Nafion was coated in mottled on the surface of the fine particle  $\text{CuFeO}_2$  by the following method. At that time, Nafion was coated on the surface of  $\text{CuFeO}_2$  two times but not was coated at one time, so as to form the coating in mottled as uniform as possible (distributed in the entire surface of  $\text{CuFeO}_2$ ). At first, 0.5 g of a fine particle  $\text{CuFeO}_2$  and 0.01 g of Nafion were weighed, and were added to 15 ml of isopropyl alcohol. Then the mixed sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample (matter which Nafion was coated in mottled the surface of the fine particle  $\text{CuFeO}_2$ ) dries.

[0042] Next, the dried sample was added to the mixture of 0.01 g of Nafion and 15 ml of isopropyl alcohol, then the sample was put under the reduced pressure with a rotary evaporator till the sample dries. The photocatalyst the present invention produced by the above. Further, Nafion of 4 wt% to the fine particle  $\text{CuFeO}_2$  was coated in mottled in the present example.

## (2) Evaluation of catalytic activity

The evaluation of the catalytic activity was carried out in the same manner as the example 1. It was confirmed that the photocatalyst of the present invention had much

higher catalytic activity in the visible light region than the conventional photocatalyst (fine particle  $\text{CuFeO}_2$  which Nafion is not coated), and that the photocatalyst of the present invention showed significantly slight degradation of catalytic activity with increase of the using time.

[0043] Further, photocatalysts, which Nafion is coated in mottled on each surface of a fine particle  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuMnO}_2$ , and  $\text{CuCoO}_2$  having the particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less, were produced in the same manner. Each obtained photocatalysts were evaluated respectively. It was confirmed that the above-described photocatalysts had much higher catalytic activity in the visible light region than the conventional photocatalyst (Nafion is not coated), and that the photocatalysts of the present invention shows significantly slight degradation of catalytic activity with increase of the using time.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-221471

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

---

(51)Int.Cl. B01J 35/02  
B01J 33/00  
C01G 3/02  
C04B 35/45  
// B01J 37/02

---

(21)Application number : 10-026121

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 06.02.1998

(72)Inventor : SHINOHARA KIYOAKI  
TANAKA AKIRA  
DOUMEN KAZUNARI  
HARA TAKAKAZU

---

(54) PHOTOCATALYST

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the decrease in catalytic activity accompanied by the increase in used hours, by covering a part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at least one of hydrogen and oxygen, with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity.

SOLUTION: A part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at least one of hydrogen and oxygen, is covered with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity.

Thereby, the adsorption of oxygen to the surface of a catalyst is blocked to prevent the decrease in catalytic activity caused by adsorption oxygen. As the organic polymer to be used, a fully fluorinated ionomer is desirable, and a fluororesin having carboxyl group or sulfo group (sulfone group) can be used. As the oxide to be used, an oxide containing monovalent copper, preferably Cu<sub>2</sub>O, is used.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-221471

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

33/00

33/00

H

C

C 0 1 G 3/02

C 0 1 G 3/02

C 0 4 B 35/45

B 0 1 J 37/02

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-26121

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月6日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 篠原 清晃

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 田中 彰

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 堂免 一成

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学資源化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒

(57) 【要約】

【課題】 従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することができる光触媒を提供すること。

【解決手段】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒。

【請求項2】 前記有機高分子が全フッ素化イオノマーであることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 前記有機高分子がカルボキシル基またはスルホ基（スルホン酸基）を有するフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項4】 前記酸化物が一価の銅を含む酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒。

【請求項5】 前記酸化物が $\text{Cu}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項4記載の光触媒。

【請求項6】 前記酸化物が化学式 $\text{CuMO}_2$ （M：少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素）で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒。

【請求項7】 前記化学式におけるMがCr, Mn, Fe, Co, Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素であるか、或いは単一金属元素または複合金属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒。

【請求項8】 粒径が0.1～10ミクロン（好ましくは、0.1～1ミクロン）の微粒子状であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる光触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、エネルギー源としては主として、石油や石炭等の化石燃料と原子力エネルギーが用いられている。しかし、化石燃料は、その埋蔵量が有限であり枯渇が問題視されている。また、化石燃料は、燃焼させた際に二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物等を排出し、その結果、二酸化炭素は地球の温暖化をもたらし、窒素酸化物や硫黄酸化物は空気中の水分と反応して硝酸や硫酸を生成して酸性雨となり、地球環境の破壊をもたらしている。

【0003】また、新しいエネルギー源である原子力エネルギーを利用すべく原子力発電が実用化されているが、安全性や廃棄物処理等の問題を抱えている。このような状況の下で、エネルギー資源枯渇や地球環境破壊の問題を解決する一つの方法として、クリーンなエネルギー源である水素の利用が注目されている。水素は燃焼させても水になるだけであり、環境汚染を引き起こさな

い。なお、この水素を発生させるために、化石燃料等を用いたのでは意味がないことは言うまでもない。

【0004】埋蔵量が有限である化石燃料に対して、太陽光は無尽蔵にあり、水も地球には大量にある。そこで、太陽光のエネルギーを利用して水を分解することにより水素を生成すれば、前記の各問題を解決することができる。そして、太陽光のエネルギーを利用して水を分解する手段の一つとして水分解用の光触媒がある。光触媒は一種の半導体であり、そのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると、ホール（正孔）とエレクトロン（電子）を生成し、ホールが水を酸化して酸素を生成し、エレクトロンが水を還元して水素を生成する機能を有する。

【0005】ところで、地表で得られる太陽光は、波長500nm付近にピークを持つスペクトル分布を示す。また、その分布割合は、紫外線領域（波長400nm未満）が約5%、可視光領域（波長400nm以上、750nm未満）が約43%、赤外線領域（波長750nm以上）が約52%である。そのため、太陽光を効率良く利用するためには、バンドギャップのエネルギーが前記分布割合が大きい可視光領域以上（波長400nm以上）の光エネルギーに相当する光触媒（可視光領域で触媒活性を有する光触媒）が望まれる。

【0006】かかる可視光領域で触媒活性を有する光触媒としては、例えば $\text{Cu}_2\text{O}$ や化学式 $\text{abO}_2$ （a：少なくとも1種または2種以上の1価の元素から選択された金属元素、或いは1価の単一金属元素または複合金属元素、b：少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素、（例） $\text{CuFeO}_2$ ）で表され、デラフォサイト（Delafossite）型の結晶構造を有する微粒子状物質からなる光触媒がある。

【0007】なお、1価の複合金属元素とは、1価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素（1価）により置換した物質の構成元素を概念化したものであり、同様に3価の複合金属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素（3価）により置換した物質の構成元素を概念化したものである。

【0008】この光触媒は、通常の固相法により、即ち原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、製造できる。或いは、この光触媒は、原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、光触媒の前駆体である粒子状物質を合成した後、この前駆体を粉砕して微粒子状にすることにより製造できる。

【0009】例えば、Cuの酸化物とFeの酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより合成した光触媒の前駆体（粒子状の $\text{CuF}$

e O<sub>2</sub>) をさらに粉砕することにより光触媒(微粒子状のCuFeO<sub>2</sub>)を製造できる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Cu<sub>2</sub>Oや前記化学式a b O<sub>2</sub>で表される粒子状または微粒子状の物質からなる従来の光触媒は、可視光照射により水を水素と酸素に分解する機能(触媒活性)を有するものの、その触媒活性がかなり低いという問題点があった。

【0011】また、従来の前記光触媒には、使用時間の増大とともに触媒活性が大きく低下するという問題点があった。本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することができる光触媒を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒(請求項1)」を提供する。また、本発明は第二に「前記有機高分子が全フッ素化イオノマーであることを特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項2)」を提供する。

【0013】また、本発明は第三に「前記有機高分子がカルボキシル基またはスルホ基(スルホン酸基)を有するフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項3)」を提供する。また、本発明は第四に「前記酸化物が一価の銅を含む酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒(請求項4)」を提供する。

【0014】また、本発明は第五に「前記酸化物がCu<sub>2</sub>Oであることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項5)」を提供する。また、本発明は第六に「前記酸化物が化学式CuMO<sub>2</sub>(M:少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素)で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項6)」を提供する。

【0015】また、本発明は第七に「前記化学式におけるMがCr, Mn, Fe, Co, Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒(請求項7)」を提供する。また、本発明は第八に「粒径が0.1～10μm(好ましくは、0.1～1μm)の微粒子状であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒(請求項8)」を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】光触媒反応は基本的には、水中に光触媒を懸濁させた状態で行われるが、本発明者らが鋭

意検討した結果、光触媒反応が進むと、生成した酸素が次第に触媒表面に吸着して、触媒表面が吸着酸素に覆われ、触媒活性が低下することが判った。

【0017】即ち、従来の光触媒(Cu<sub>2</sub>OやCuFeO<sub>2</sub>など)の表面は合成後のままであり、特に表面に対して処理は行っていないので、物質(光触媒)によっては触媒反応で生成した酸素が触媒表面に次第に吸着して触媒活性点が減少し、その結果、時間とともに触媒活性が低下するということが判った。例えば、Cuには酸素を取り込みやすい性質があり、Cuの酸化物や複合酸化物でも表面近くにCuがあれば同様の性質を示すので、従来の光触媒の代表例であるCu<sub>2</sub>O、CuFeO<sub>2</sub>は近くに酸素があると、それを触媒表面に吸着してしまう。

【0018】そして、本発明者らは、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形成することにより、触媒表面への酸素の吸着を阻害し、吸着酸素による触媒活性の低下を防ぐことができることを見いだした。即ち、本発明者らは、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子膜が形成された光触媒表面では酸素吸着が起こらず、また前記有機高分子膜が形成されていない光触媒表面部分でも、周囲の表面に前記有機高分子膜が存在することで酸素の吸着が阻害され、その結果、吸着酸素による触媒活性の低下を防ぐことができることを見いだした。

【0019】また、本発明者らは、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形成することにより、形成しない場合よりも触媒活性を大きく向上させることができることを見いだした。そこで、本発明(請求項1～8)にかかる光触媒は、光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒とした。

＊【0020】そして、かかる構成を採用したので、本発明(請求項1～8)の光触媒は、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を奏する。本発明において、前記有機高分子膜を光触媒表面の全面に形成しないで、その一部にのみ形成する理由は、光触媒反応が触媒表面上で起こり、有機高分子膜上では起こらないからである。

【0021】即ち、光触媒反応を起こさせるためには、光触媒表面の少なくとも一部を露出させる必要があり、言い換えると、露出面が少なすぎると、逆に触媒活性点を低下させることとなり、本発明にかかる効果が減殺されるので、前記有機高分子膜を形成する触媒表面の割合を適切に設定することが好ましい。かかる割合の設定は、光触媒の重量に対する前記有機高分子の重量により置き換えて行ってもよく、例えば、後述するナフィオンを有機高分子として用いた場合には、触媒量に対して4～6wt%相当のナフィオンが適当である。なお、触媒

表面に被覆するナフィオンの膜厚は、特に問題とはならない。

【0022】本発明にかかる親水性を有する有機高分子としては、親水基である $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{NR}_3\text{X}$  (M: アルカリ金属または $-\text{NH}_4$ 、R: アルキル基、X: ハロゲン)、ホスホン酸基、第四級アモニウム基などを有する有機高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】また、本発明にかかるイオン交換能を有する有機高分子としては、イオン交換性官能基である $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、ホスホン酸基、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{Cl}^-$ 、 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、第四級アモニウム基などを有する有機高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。そして、これらの有機高分子の中でも、全フッ素化イオノマーを被覆した光触媒 (請求項2) や、カルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) 及び/またはスルホ基 (スルホン酸基- $\text{SO}_3\text{H}$ ) を有するフッ素樹脂を被覆した光触媒 (請求項3) の場合に前記効果が特に大きく、しかもその光触媒は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れるので好ましい。

【0024】本発明にかかる全フッ素化イオノマーとしては、以下の化学式 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x-(\text{CF}_2\text{CF})_y-(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_m-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}$  ( $m=0,1$ 、 $n=1\sim5$ 、X:  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及びこれらの誘導体) で表される有機高分子が挙げられる。具体的には例えば、デュポン製のペルフルオロスルホン酸誘導体 $(\text{Rf}(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_x\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na})$  (商品名ナフィオン、Rf: フッ素化した炭化水素基) や、これの改良品 (ペルフルオロスルホン酸またはその誘導体、ペルフルオロスルホン酸またはその誘導体の一部にカルボン酸基またはその誘導体を導入したもの) が好ましい。

【0025】このナフィオン及びその改良品は、全フッ素化イオノマー (請求項2) や、カルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) 及び/またはスルホ基 (スルホン酸基- $\text{SO}_3\text{H}$ ) を有するフッ素樹脂 (請求項3) の代表例である。ナフィオン及びその改良品は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れているので、光触媒反応の実験のように長時間水中に浸されても劣化することがなく、また光触媒反応により生じたホール (正孔) や電子 (電子) によって劣化することもない。

【0026】また、ナフィオン及びその改良品は親水性高分子であるので、疎水性高分子とは違って、水をはじくということがなく、反応物質である水を触媒表面上に取り込むことができる。即ち、有機高分子は前記親水基を導入しやすく、また親水性を有する有機高分子は、水やアルコール等の溶媒に溶けやすく、溶液状態にして光触媒の表面にコート (被覆) するのが容易であるので好ましい。

【0027】なお、無機物質を用いた場合にも、本発明にかかる有機高分子と同様の効果が得られる可能性はあ

るが、触媒表面へコートするには非常に手間がかかり、コートしたとしても、コート物質を触媒表面上に固定するための新たな工程が必要となる。本発明にかかる光触媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着しやすい酸化物により構成される光触媒 (例えば、一価の銅を含む酸化物により構成される光触媒 (請求項4) やP型半導体の酸化物により構成される光触媒) に対して特に有効である。

【0028】かかる一価の銅を含む酸化物としては、例えば、 $\text{Cu}_2\text{O}$  (請求項5) や化学式 $\text{CuMO}_2$  (M: 少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素 (請求項6) が挙げられる。ここで、3価の複合金属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素 (3価) により置換した物質の構成元素を概念化したものである。

【0029】この化学式 $\text{CuMO}_2$ で表される化合物により構成される光触媒は、可視光照射により水を分解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる。このように、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる光触媒においては、光照射により生成されたホール (正孔) と電子 (電子) がそれぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や触媒活性の低下が起こりにくく、触媒機能の安定性が良好となるので好ましい。

【0030】また、前記化学式におけるMとしては、Cr, Mn, Fe, Co, Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素か、或いは単一金属元素または複合金属元素 (請求項7) が挙げられる。本発明にかかる光触媒の形状は、可視光を有効に利用できるように、表面積の大きな微粒子 (微粒子サイズ $0.1\sim10\mu\text{m}$ ) とすることが好ましく、特に好ましい微粒子サイズは $0.1\sim1\mu\text{m}$ である (請求項8)。

【0031】かかる微粒子サイズの光触媒は、粒子状の光触媒前駆体をボールミルや遊星ミルで粉碎して微粒子化することにより得ることができる。なお、助触媒 (例えばPt, NiO等) の担持等、光触媒の製造において一般的に使用される修飾を本発明にかかる光触媒についても行うことができる。さらに、本発明にかかる水分解反応を行う際に使用する水は純水に限らず、炭酸塩や炭酸水素塩等の塩類を混ぜた水を使用してもよい。或いは、アルコールや銀イオン等の犠牲試薬を使用してもよい。

【0032】本発明の光触媒は、水の分解反応だけでなく、他の化学反応 (例えば、有機物の分解反応や貴金属イオンの還元反応) にも適用可能である。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例1】本実施例の光触媒は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の

微粒子状酸化物 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) の表面の一部に、親水性及びイオン交換能を有する有機高分子である前記ナフィオンを被覆してなる光触媒であり、可視光領域で触媒活性を有する。

#### (1) 本実施例の光触媒を製造する方法

以下に示す方法により、粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  の表面にナフィオンをまだら状にコート (被覆) した。この際、できる限り均一な ( $\text{Cu}_2\text{O}$  表面の全体に分布する) まだら状のコートとなるように、ナフィオンを一度にコートせず、2回に分けて  $\text{Cu}_2\text{O}$  の表面に

コートした。  
【0034】まず、微粒子状の  $\text{Cu}_2\text{O}$  を  $0.5\ \text{g}$ 、ナフィオンを  $0.01\ \text{g}$  採取し、これらにイソプロピルアルコール  $15\ \text{ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料 (微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  の表面にナフィオンがまだら状に被覆されたもの) が乾燥するまで減圧した。次に、得られた乾燥試料にナフィオン  $0.01\ \text{g}$  とイソプロピルアルコール  $15\ \text{ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本実施例の光触媒を製造した。

【0035】なお、本実施例では、微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  に対して  $4\ \text{wt}\%$  相当のナフィオンをまだら状にコートしたことになる。

#### (2) 触媒活性の評価

製造した光触媒の触媒活性の評価は、閉鎖循環系触媒反応装置を使用し、以下に示すように、反応溶液として純水を用いて水素及び酸素を生成させることにより行った。

【0036】まず、製造した光触媒  $0.5\ \text{g}$  を純水  $300\ \text{ml}$  中に入れて、マグネチックスターラーで攪拌しながら外部から光を照射した。この際、光源としての  $500\ \text{W}$  キセノンランプと、バイレックスガラス製の反応管を用いた。また、フィルターにより波長  $460\ \text{nm}$  以下の光をカットして光照射を行なった。次に、生成した水素、酸素の測定 (検出及び定量) をガスクロマトグラフィーにより行った。測定の結果、水素及び酸素の発生が認められ、触媒活性は水素:  $14.8\ \mu\text{mol/h}$ 、酸素  $7.4\ \mu\text{mol/h}$  であった。

【0037】比較のために、ナフィオンをコートしていない微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  (従来の光触媒) についてその触媒活性を測定したところ、水素:  $1.0\ \mu\text{mol/h}$ 、酸素:  $0.5\ \mu\text{mol/h}$  であった。即ち、本実施例の光触媒は、従来の光触媒よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することが確認された。

【0038】また、本実施例の光触媒と従来の光触媒について、使用に伴う触媒活性の低下を評価したところ、従来の光触媒と比較して本実施例の光触媒は、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

【0039】

【実施例2】本実施例の光触媒は、粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微粒子状酸化物 ( $\text{CuFeO}_2$ ) の表面の一部に、親水性及びイオン交換能を有する有機高分子である前記ナフィオンを被覆してなる光触媒であり、可視光領域で触媒活性を有する。

#### (1) 本実施例の光触媒を製造する方法

まず、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより (固相法)、光触媒の前駆体 (粒子状の  $\text{CuFeO}_x$ ) を合成した。

【0040】ここで、 $\text{Cu}_2\text{O}$  については合成中に揮発することを考慮し、理論量 (化学量論比による量:  $2.36\ \text{g}$ ) のほぼ  $10\%$  増しで調合した。即ち、 $\text{Cu}_2\text{O}$ :  $2.60\ \text{g}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $2.64\ \text{g}$  をそれぞれ秤量し、アルミナボートに入れて、窒素雰囲気中で  $1050^\circ\text{C}$ 、 $10$  時間の焼成を行った。その後、合成した前駆体を乳鉢で粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微粒子に粉碎することにより、微粒子状の  $\text{CuFeO}_2$  を製造した。

【0041】次に、以下に示す方法により、微粒子状  $\text{CuFeO}_2$  の表面にナフィオンをまだら状にコートした。この際、できる限り均一な ( $\text{CuFeO}_2$  表面の全体に分布する) まだら状のコートとなるように、ナフィオンを一度にコートせず、2回に分けて  $\text{CuFeO}_2$  の表面にコートした。まず、微粒子状の  $\text{CuFeO}_2$  を  $0.5\ \text{g}$ 、ナフィオンを  $0.01\ \text{g}$  採取し、これらにイソプロピルアルコール  $15\ \text{ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料 (微粒子状  $\text{CuFeO}_2$  の表面にナフィオンがまだら状に被覆されたもの) が乾燥するまで減圧した。

【0042】次に、得られた乾燥試料にナフィオン  $0.01\ \text{g}$  とイソプロピルアルコール  $15\ \text{ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本実施例の光触媒を製造した。なお、本実施例では、微粒子状  $\text{CuFeO}_2$  に対して  $4\ \text{wt}\%$  相当のナフィオンをまだら状にコートしたことになる。

#### (2) 触媒活性の評価

実施例1と同様にして触媒活性の評価を行ったところ、本実施例の光触媒は、従来の光触媒 (ナフィオンを被覆していない微粒子状  $\text{CuFeO}_2$ ) よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

【0043】なお、粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の微粒子状の  $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{CuCrO}_2$ 、 $\text{CuMnO}_2$ 、 $\text{CuCoO}_2$  の各表面にナフィオンをまだら状に被覆してなる各光触媒についても同様に製造して、得られた各光触媒をそれぞれ評価したところ、従来の光触媒 (ナフィオンを被覆していないもの) よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

【0044】



【発明の効果】以上説明した通り、本発明（請求項1～8）の光触媒は、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を奏する。本発明にかかる有機高分子を全フッ素化イオノマーを被覆した光触媒（請求項2）や、カルボキシル基（-COOH）及び／またはスルホ基（スルホン酸基-SO<sub>3</sub>H）を有するフッ素樹脂を被覆した光触媒（請求項3）とすると、前記効果が特に大きくなり、しかもその光触媒は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れる。

【0045】本発明にかかる光触媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着しやすい酸化物により構成される光触媒（例えば、一価の銅を含む酸化物により構成される光触媒（請求項4）やP型半導体の酸化物により構成される光触媒）に対して特に有効である。例えば、Cu<sub>2</sub>O（請求項5）や化学式CuMO<sub>2</sub>（M：3価の元素から選択された単一金属元素または複合金属元素）で表される化合物（請求項6）に対して本発明は特に有効である。

【0046】また、前記化学式におけるMとしては、例えば、Cr, Mn, Fe, Co, Gaからなる元素群から選択された単一金属元素または複合金属元素（請求項7）が挙げられ、これらの場合について本発明は特に有効である。本発明にかかる化学式CuMO<sub>2</sub>で表される化合物により構成される光触媒は、可視光照射により水を分解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる。

【0047】このように、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる光触媒においては、光照射により生成されたホール（正孔）と電子（電子）がそれぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や触媒活性の低下が起りにくく、触媒機能の安定性が良好となる。本発明の光触媒（微粒子状物質）の形状を粒径0.1～10μm（好ましくは、0.1～1μm）の微粒子状とすると、光触媒の表面積が大きくなって、照射される可視光を有効に利用することができる（請求項8）。

以上

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// B01J 37/02

識別記号  
101

FI  
C04B 35/00

K

(72)発明者 原 享和  
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学資源化学研究所内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11221471 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

**B01J 35/02  
B01J 33/00  
C01G 3/02  
C04B 35/45  
// B01J 37/02**

(21) Application number: **10026121**

(22) Date of filing: **06 . 02 . 98**

(71) Applicant: **NIKON CORP**

(72) Inventor: **SHINOHARA KIYOAKI  
TANAKA AKIRA  
DOUMEN KAZUNARI  
HARA TAKAKAZU**

(54) **PHOTOCATALYST**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the decrease in catalytic activity accompanied by the increase in used hours, by covering a part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at least one of hydrogen and oxygen, with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity.

**SOLUTION:** A part of the surface of an oxide, by which water is decomposed at light irradiation to generate at

least one of hydrogen and oxygen, is covered with an organic polymer having a hydrophilic nature or an ion exchange capacity. Thereby, the adsorption of oxygen to the surface of a catalyst is blocked to prevent the decrease in catalytic activity caused by adsorption of oxygen. As the organic polymer to be used, a fully fluorinated ionomer is desirable, and a fluororesin having carboxyl group or sulfo group (sulfone group) can be used. As the oxide to be used, an oxide containing monovalent copper, preferably  $\text{Cu}_2\text{O}$ , is used.

**COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-221471

(43)公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

33/00

33/00

H

C

C 0 1 G 3/02

C 0 1 G 3/02

C 0 4 B 35/45

B 0 1 J 37/02

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-26121

(22)出願日

平成10年(1998) 2月6日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 篠原 清晃

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 田中 彰

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72)発明者 堂免 一成

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学資源化学研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒

(57)【要約】

【課題】 従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することができる光触媒を提供すること。

【解決手段】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子が被覆してなる光触媒。

【請求項2】 前記有機高分子が全芳香族化イソシアヌレートであることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 前記有機高分子がカルバキシル基またはスルホン基（スルホン酸基）を有するポリオキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光触媒。

【請求項4】 前記酸化物が一価の銅を含む酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒。

【請求項5】 前記酸化物が $\text{Cu}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項4記載の光触媒。

【請求項6】 前記酸化物が化学式 $\text{CuMO}$ （M：少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された全金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素）で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒。

【請求項7】 前記化学式におけるMがCr、Mn、Fe、Co、Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素であるか、或いは単一金属元素または複合金属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒。

【請求項8】 粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ （好ましくは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ）の微粒子状であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる光触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、エネルギー源としては主として、石油や石炭等の化石燃料と原子力エネルギーが用いられている。しかし、化石燃料は、その埋蔵量が有限であり枯渇が問題視されている。また、化石燃料は、燃焼させた際に二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物等を排出し、その結果、二酸化炭素は地球の温暖化をもたらす、窒素酸化物や硫黄酸化物は空気中の水分と反応して硝酸や硫酸を生成して酸性雨となり、地球環境の破壊をもたらしている。

【0003】 また、新しいエネルギー源である原子力エネルギーを利用する原子力発電が実用化されているが、安全性や廃棄物処理等の問題を抱えている。このような状況の中で、エネルギー資源枯渇や地球環境破壊の問題を解決する一つの方法として、クリーンなエネルギー源である水素の利用が注目されている。水素は燃焼させても水にならだけであり、環境汚染を引き起こさな

い。なお、この水素を発生させるために、化石燃料等を用いたのでは意味がないことは言うまでもない。

【0004】 埋蔵量が有限である化石燃料に対して、太陽光は無尽蔵にあり、水も地球には大量にある。そこで、太陽光のエネルギーを利用して水を分解する方法により水素を生成すれば、前記の各問題を解決することができると考え、太陽光のエネルギーを利用して水を分解する方法の一つとして水分分解用の光触媒がある。光触媒は一種の半導体であり、そのバンドギャップ（バンドエネルギー）を吸収すると、ホール（正孔）とエレクトロン（電子）を生成し、ホールが水を酸化して酸素を生成し、エレクトロンが水を還元して水素を生成する機能を有する。

【0005】 ところで、地表で得られる太陽光は、波長 $500 \text{ nm}$ 付近にピークを持つスペクトル分布を示す。また、その分布割合は、紫外線領域（波長 $400 \text{ nm}$ 未満）が約5%、可視光領域（波長 $400 \text{ nm}$ 以上、 $750 \text{ nm}$ 未満）が約43%、赤外線領域（波長 $750 \text{ nm}$ 以上）が約52%である。そのため、太陽光を効率的に利用するためには、バンドギャップのエネルギーが前記分布割合が大きい可視光領域以上（波長 $400 \text{ nm}$ 以上）の光エネルギーに相当する光触媒（可視光領域で触媒活性を有する光触媒）が望まれる。

【0006】 かかる可視光領域で触媒活性を有する光触媒としては、例えば $\text{Cu}_2\text{O}$ や化学式 $\text{a b O}$ （a：少なくとも1種または2種以上の1価の元素から選択された金属元素、或いは1価の単一金属元素または複合金属元素、b：少なくとも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素、（例） $\text{CuFeO}_2$ ）で表され、デラファッセイト（Delafossite）型の結晶構造を有する微粒子状物質からなる光触媒がある。

【0007】 なお、1価の複合金属元素とは、1価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素（1価）により置換した物質の構成元素を概念化したものであり、同様に3価の複合金属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素（3価）により置換した物質の構成元素を概念化したものである。

【0008】 この光触媒は、通常の間相法により、即ち原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、製造できる。或いは、この光触媒は、原料となる各金属元素成分の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより、光触媒の前駆体である粒子状物質を合成した後、この前駆体を粉砕して微粒子状にすることにより製造できる。

【0009】 例えば、 $\text{Cu}$ の酸化物と $\text{Fe}$ の酸化物を所定組成の比率にて混合し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより合成した光触媒の前駆体（粒子状の $\text{CuFeO}_2$

eO)をさらに粉砕することにより光触媒(微粒子状のCuFeO)を製造できる

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、CuOや前記化学式a**b**Oで表される粒子状または微粒子状の物質からなる従来の光触媒は、可視光照射により水を水素と酸素に分解する機能(触媒活性)を有するものの、その触媒活性がかなり低いという問題点があった。

【0011】また、従来の前記光触媒には、使用時間の増大とともに触媒活性が大きく低下するという問題点があった。本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制することのできる光触媒を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒(請求項1)」を提供する。また、本発明は第二に「前記有機高分子が全分子素化イオン化合物であることを特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項2)」を提供する。

【0013】また、本発明は第三に「前記有機高分子がカルボキシル基またはスルホ基(スルホン酸基)を有するポリ樹脂であること」を特徴とする請求項1記載の光触媒(請求項3)」を提供する。また、本発明は第四に「前記酸化物が一個の銅を含む酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒(請求項4)」を提供する。

【0014】また、本発明は第五に「前記酸化物がCuOであることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項5)」を提供する。また、本発明は第六に「前記酸化物が化学式CuMO(M:少なくとも1種または2種以上の3個の元素から選択された金属元素、或いは3個の単一金属元素または複合金属元素)で表される化合物であることを特徴とする請求項4記載の光触媒(請求項6)」を提供する。

【0015】また、本発明は第七に「前記化学式におけるMがCr、Mn、Fe、Co、Gaからなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素であることを特徴とする請求項6記載の光触媒(請求項7)」を提供する。また、本発明は第八に「粒径が0.1～10<sup>-3</sup>(好ましくは、0.1～1<sup>-3</sup>)の微粒子状であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒(請求項8)」を提供する。

【0016】また、本発明は第九に「前記化学式におけるaが1～10<sup>-3</sup>の範囲内であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の光触媒(請求項9)」を提供する。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】光触媒反応は基本的には、水中に光触媒を懸濁させた状態で行われるが、本発明者らが発

見した結果、光触媒反応が進むと、生成した酸素が次第に触媒表面に吸着して、触媒表面が吸着酸素に覆われ、触媒活性が低下することが判った。

【0017】即ち、従来の光触媒(CuOやCuFeOなど)の表面は合成後のままであり、特に表面に対して処理は行っていないので、物質(光触媒)によっては触媒反応で生成した酸素が触媒表面に次第に吸着して触媒活性が減少し、その結果、時間の経ちにつれて触媒活性が低下するということが判った。例えば、Cuには酸素を取り込みやすい性質があり、Cuの酸化物や複合酸化物でも表面近くにはCuがあれば同様の性質を示すので、従来の光触媒の代表例であるCuO、CuFeOは近くに酸素があるを、それを触媒表面に吸着してしまう。

【0018】そして、本発明者らは、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形成することにより、触媒表面への酸素の吸着を阻害し、吸着酸素による触媒活性の低下を防ぐことができることを見いだした。即ち、本発明者らは、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子膜が形成された光触媒表面では酸素吸着が起こらず、また前記有機高分子膜が形成されていない光触媒表面部分でも、周囲の表面に前記有機高分子膜が存在することで酸素の吸着が阻害され、その結果、吸着酸素による触媒活性の低下を防ぐことができることを見いだした。

【0019】また、本発明者らは、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子膜を光触媒表面の一部に形成することにより、形成しない場合よりも触媒活性を大きく向上させることができることを見いだした。そして、本発明(請求項1～8)にかかる光触媒は、光照射により水を分解して、水素と酸素のうち少なくとも一方を生成させる酸化物の表面の一部に、親水性またはイオン交換能を有する有機高分子を被覆してなる光触媒とした。

【0020】そして、かかる構成を採用したので、本発明(請求項1～8)の光触媒は、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を奏する。本発明において、前記有機高分子膜を光触媒表面の全面に形成しないので、その一部にのみ形成する理由は、光触媒反応が触媒表面上で起こり、有機高分子膜上では起こらないからである。

【0021】即ち、光触媒反応を起こさせるためには、光触媒表面の少なくとも一部を露出させる必要があり、言い換えると、露出面が少なすぎると、逆に触媒活性点を低下させることとなり、本発明にかかる効果が減殺されるので、前記有機高分子膜を形成する触媒表面の割合を適切に設定することが好ましい。かかる割合の設定は、光触媒の重量に対する前記有機高分子の重量により置き換えて行ってもよい。例えば、後述するナノイオンを有機高分子として用いた場合には、触媒量に対して4～6wt%相当のナノイオンが適当である。なお、触媒

表面に被覆するナフ・オンの膜厚は、特に問題とはならない。

【0022】本発明にかかる親水性を有する有機高分子としては、親水基である $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCONH_2$ 、 $-(OCH_2CH_2)_n$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-NRA$  ( $M$ :アルカリ金属または $NH_4$ 、 $R$ :アルキル基、 $X$ :ハロゲン)、スルホン酸基、第四級アンモニウム基などを有する有機高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】また、本発明にかかるイオン交換能を有する有機高分子としては、イオン交換性官能基である $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、ホスホン酸基、 $-(CH_2N^+(CH_3)_3)Cl^-$ 、 $-(CH_2N^+(CH_3)_3)CH_2OH \cdot Cl^-$ 、 $-(CH_2N^+(CH_3)_3)$ 、第四級アンモニウム基などを有する有機高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。そして、これらの有機高分子の中でも、全フッ素化イソノマーを被覆した光触媒(請求項2)や、カルボキシル基( $-COOH$ )及び/またはスルホン基( $-SO_3H$ )を有するフッ素樹脂を被覆した光触媒(請求項3)の場合に前記効果が特に大きく、しかもその光触媒は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れるので好ましい。

【0024】本発明にかかる全フッ素化イソノマーとしては、以下の化学式 $-(CF_2CF_2)_x-(CF_2CF_2)_y-C(OCH_2CF_2)_m-O-(CF_2)_n-X$  ( $m=0, 1$ 、 $n=1 \sim 5$ 、 $X: -COOH$ 、 $-SO_3H$ 、及びこれらの誘導体)で表される有機高分子が挙げられる。具体的には例えば、アノニ製カミソリテープは酸誘導体 $(Rf)(OCF_2CF_2)_xOCF_2CF_2SO_3Na$  (商品名ナフ・オン<sup>®</sup>)、 $Rf$ :フッ素化した炭化水素基)や、これの改良品(例えば、酸またはその誘導体、ホスホン酸またはその誘導体の一部に、酸基またはその誘導体を導入したもの)が好ましい。

【0025】このナフ・オン<sup>®</sup>及びその改良品は、全フッ素化イソノマー(請求項2)や、カルボキシル基( $-COOH$ )及び/またはスルホン基( $-SO_3H$ )を有するフッ素樹脂(請求項3)の代表例である。ナフ・オン<sup>®</sup>及びその改良品は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れているので、光触媒反応の実験のように長時間水中に浸されても劣化することなく、また光触媒反応により生じたホール(正孔)やエレクトロ(電子)によって劣化することもない。

【0026】また、ナフ・オン<sup>®</sup>及びその改良品は親水性高分子であり、疎水性高分子とは違って、水をはじくということがなく、反応物質である水を触媒表面上に取り込むことができる。即ち、有機高分子は前記親水基を導入し、また親水性を有する有機高分子は、水やアルコール等の溶媒に溶けやすく、溶液状態にして光触媒の表面にコート(被覆)する方が容易であるので好ましい。

【0027】なお、無機物質を用いた場合にも、本発明にかかる有機高分子と同様の効果が得られる可能性はあ

るが、触媒表面へコートするには非常に手間がかかり、コートしたとしても、コート物質を触媒表面上に固定するための新たな工程が必要となる。本発明にかかる光触媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着し、酸化物により構成される光触媒(例えば、一価の銅を含む酸化物により構成される光触媒(請求項4)やP型半導体の酸化物により構成される光触媒)に対して特に有効である。

【0028】かかる一価の銅を含む酸化物としては、例えば、 $Cu_2O$  (請求項5)や化学式 $CuMO$  ( $M$ :2乃至とも1種または2種以上の3価の元素から選択された金属元素、或いは3価の単一金属元素または複合金属元素(請求項6)が挙げられる。ここで、3価の複合金属元素とは、3価の単一金属元素からなる物質の一部を1種類以上の異なる単一金属元素(3価)により置換した物質の構成元素を概念化したものである。

【0029】この化学式 $CuMO$ で表される化合物により構成される光触媒は、可視光照射により水を分解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる。このように、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる光触媒においては、光照射により生成されたホール(正孔)とエレクトロ(電子)がそれぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や触媒活性の低下が起こりにくく、触媒機能の安定性が良好となるので好ましい。

【0030】また、前記化学式における $M$ としては、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ga$ からなる元素群から選択された、少なくとも1種または2種以上の金属元素が、或いは単一金属元素または複合金属元素(請求項7)が挙げられる。本発明にかかる光触媒の形状は、可視光を有効に利用できるように、表面積の大きな微粒子(微粒子サイズ $0.1 \sim 10 \mu m$ )とすることが好ましく、特に好ましい微粒子サイズは $0.1 \sim 1 \mu m$ である(請求項8)。

【0031】かかる微粒子サイズの光触媒は、粒子状の光触媒前駆体をボールミルや遊星ミルで粉砕して微粒子化することにより得ることができる。なお、助触媒(例えば $Pt$ 、 $NiO$ 等)の担持等、光触媒の製造においても行うことができる。さらに、本発明にかかる水分解反応を行う際に使用する水は純水に限らず、炭酸塩や炭酸水素塩等の塩類を混入した水を使用してもよい。或いは、アルコールや銀イオン等の犠牲試薬を使用してもよい。

【0032】本発明の光触媒は、水の分解反応だけでなく、他の化学反応(例えば、有機物の分解反応や貴金属イオンの還元反応)にも適用可能である。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0033】

【実施例1】本実施例の光触媒は、粒径 $1.0 \mu m$ 以下の

微粒子状酸化物 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) の表面の一部に、親水性及びイオン交換能を有する有機高分子である前記サファイオンを被覆してなる光触媒であり、可視光領域で触媒活性を有する。

(1) 本実施例の光触媒を製造する方法

以下に示す方法により、粒径  $1.0 \mu\text{m}$  以下の微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  の表面にサファイオンをまだら状にコート（波覆）した。この際、できる限り均一な ( $\text{Cu}_2\text{O}$  表面の全体に分布する) まだら状のコートとなるように、サファイオンを一度にコートせず、2回に分けて  $\text{Cu}_2\text{O}$  の表面にコートした。

【0034】まず、微粒子状の  $\text{Cu}_2\text{O}$  を  $0.5 \text{ g}$ 、サファイオンを  $0.01 \text{ g}$  採取し、これらにイソプロピルアルコール  $1.5 \text{ ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料（微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  の表面にサファイオンがまだら状に被覆されたもの）が乾燥するまで減圧した。次に、得られた乾燥試料にサファイオン  $0.01 \text{ g}$  とイソプロピルアルコール  $1.5 \text{ ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本実施例の光触媒を製造した。

【0035】なお、本実施例では、微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$  に対して  $4 \text{ wt}\%$  相当のサファイオンをまだら状にコートしたことになる。

(2) 触媒活性の評価

製造した光触媒の触媒活性の評価は、閉鎖循環系触媒反応装置を使用し、以下に示すように、反応溶液として純水を用いて水素及び酸素を生成させることにより行った。

【0036】まず、製造した光触媒  $0.5 \text{ g}$  を純水  $300 \text{ ml}$  中に入れて、マグネチックスターラーで攪拌しながら外部から光を照射した。この際、光源としての  $500 \text{ W}$  キセノンランプと、ハイシックスガラス製の反応管を用いた。また、フィルターにより波長  $460 \text{ nm}$  以下の光をカットして光照射を行なった。次に、生成した水素、酸素の測定（検出及び定量）をガスクロマトグラフィーにより行った。測定の結果、水素及び酸素の発生が認められ、触媒活性は水素： $1.4 \pm 8 \mu\text{mol/h}$ 、酸素： $7.4 \mu\text{mol/h}$  であった。

【0037】比較のために、サファイオンをコートしていない微粒子状  $\text{Cu}_2\text{O}$ （従来の光触媒）についてその触媒活性を測定したところ、水素： $1.0 \mu\text{mol/h}$ 、酸素： $0.5 \mu\text{mol/h}$  であった。即ち、本実施例の光触媒は、従来の光触媒よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することが確認された。

【0038】また、本実施例の光触媒と従来の光触媒について、使用に伴う触媒活性の低下を評価したところ、従来の光触媒と比較して本実施例の光触媒は、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

【0039】

【実施例2】本実施例の光触媒は、粒径  $1.0 \mu\text{m}$  以下の微粒子状酸化物 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) の表面の一部に、親水性及びイオン交換能を有する有機高分子である前記サファイオンを被覆してなる光触媒であり、可視光領域で触媒活性を有する。

(1) 本実施例の光触媒を製造する方法

まず、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を所定組成の比率にて混合し、生活性ガス雰囲気中で焼成することにより（固相法）、光触媒の前駆体（粒子状の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ）を合成した。

【0040】ここで、 $\text{Cu}_2\text{O}$  については合成中に揮発することを考慮し、理論量（化学量論比による量： $2.36 \text{ g}$ ）のほぼ  $1.0\%$  増して調合した。即ち、 $\text{Cu}_2\text{O}$ ： $2.60 \text{ g}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ： $2.64 \text{ g}$  をそれぞれ秤量し、アルミナボートに入れて、窒素雰囲気中で  $1050^\circ\text{C}$ 、 $10$  時間の焼成を行った。その後、合成した前駆体を乳鉢で粒径  $1.0 \mu\text{m}$  以下の微粒子に均質することにより、微粒子状の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  を製造した。

【0041】次に、以下に示す方法により、微粒子状  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の表面にサファイオンをまだら状にコートした。この際、できる限り均一な ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  表面の全体に分布する) まだら状のコートとなるように、サファイオンを一度にコートせず、2回に分けて  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の表面にコートした。まず、微粒子状の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  を  $0.5 \text{ g}$ 、サファイオンを  $0.01 \text{ g}$  採取し、これらにイソプロピルアルコール  $1.5 \text{ ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料（微粒子状  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の表面にサファイオンがまだら状に被覆されたもの）が乾燥するまで減圧した。

【0042】次に、得られた乾燥試料にサファイオン  $0.01 \text{ g}$  とイソプロピルアルコール  $1.5 \text{ ml}$  を加えた後、ロータリーエバポレーターで試料が乾燥するまで減圧することにより、本実施例の光触媒を製造した。なお、本実施例では、微粒子状  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  に対して  $4 \text{ wt}\%$  相当のサファイオンをまだら状にコートしたことになる。

(2) 触媒活性の評価

実施例1と同様にして触媒活性の評価を行ったところ、本実施例の光触媒は、従来の光触媒（サファイオンを被覆していない微粒子状  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ）よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

【0043】なお、粒径  $1.0 \mu\text{m}$  以下の微粒子状の  $\text{CuGaO}_4$ 、 $\text{CuCrO}_4$ 、 $\text{CuMnO}_4$ 、 $\text{CuCoO}_4$  の各表面にサファイオンをまだら状に被覆してなる各光触媒についても同様に製造して、得られた各光触媒をそれぞれ評価したところ、従来の光触媒（サファイオンを被覆していないもの）よりも可視光領域でかなり高い触媒活性を有することと、使用時間の増大に伴う触媒活性の低下が著しく小さいことが確認された。

【0044】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明（請求項1～8）の光触媒は、従来の光触媒よりも高い触媒活性を有し、しかも使用時間の増大に伴う触媒活性の低下を抑制できるという効果を奏する。本発明にかかる有機高分子を全アッテ化イソシアネートを被覆した光触媒（請求項2）や、カルボキシル基（-COOH）及び/またはスルホ基（スルホ基-SO<sub>3</sub>H）を有するフッ素樹脂を被覆した光触媒（請求項3）とすると、前記効果が特に大きくなり、しかもその光触媒は、耐薬品性、耐酸化分解性、耐還元分解性に優れる。

【0045】本発明にかかる光触媒表面への有機高分子の被覆は、酸素を吸着しやすい酸化物により構成される光触媒（例えば、一価の銅を含む酸化物により構成される光触媒（請求項4）やP型半導体の酸化物により構成される光触媒）に対して特に有効である。例えば、Cu<sub>2</sub>O（請求項5）や化学式CuMO（M：3価の元素から選択された単一金属元素または複合金属元素）で表される化合物（請求項6）に対して本発明は特に有効である。

\*

\*【0046】また、前記化学式におけるMとしては、例えば、Cr, Mn, Fe, Co, Gaからなる元素群から選択された単一金属元素または複合金属元素（請求項7）が挙げられ、これらの場合について本発明は特に有効である。本発明にかかる化学式CuMOで表される化合物により構成される光触媒は、可視光照射により水を分解して、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる。

【0047】このように、水素と酸素の両方を同時に生成させることができる光触媒においては、光照射により生成されたホール（正孔）とエレクトロン（電子）がそれぞれ有効に水の分解反応に関与するので、触媒寿命や触媒活性の低下が起こりにくく、触媒機能の安定性が良好となる。本発明の光触媒（微粒子状物質）の形状を粒径0.1～10μm（好ましくは、0.1～1μm）の微粒子状とすると、光触媒の表面積が大きくなって、照射される可視光を有効に利用することができる（請求項8）。以上

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

/ B 0 1 J 37 02

1 0 1

C 0 4 B 35/00

K

(72) 発明者 原 享和

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学資源化学研究所内